86-02844/

Environment Canada Environnement Canada

Design and Testing of an Aqueous Phase Liquid-liquid Extractor (APLE) for the Determination of Organochlorine Contaminants

R.C. McCrea and J.D. Fischer

TECHNICAL BULLETIN NO. 138

INLAND WATERS DIRECTORATE
ONTARIO REGION
WATER QUALITY BRANCH
BURLINGTON, ONTARIO, 1985

(Disponible en français sur demande)

© Minister of Supply and Services Canada 1985

Cat. No. En 36-503/138E

ISBN 0-662-14341-8

Contents

	Page
ABSTRACT	v
RÉSUMÉ	v
INTRODUCTION	1
CONSTRUCTION	1
OPERATION	2
EXPERIMENTAL PROCEDURE	2
RESULTS AND DISCUSSION	3
ACKNOWLEDGMENTS	6
REFERENCES	6
APPENDIX	7

Tables

1.	Operational characteristics of chromatographic systems used in the APLE recovery efficiency analyses	3
2.	Recovery of 50-ng method spikes and the determination of correction factors for the second spike recovery test conducted in April 1983	4
3.	Mean percent recovery of 18 organochlorine contaminants with the APLE system spiked with 10, 50 and 200 ng of each compound, simulating environmental concentrations of 0.050, 0.25 and 1.0 ppt, respectively	4

Illustrations

Figure 1.	Cut-away illustration of the Aqueous Phase Liquid-liquid Extractor (APLE)	1
Figure 2.	Illustration of the APLE spray bar and fittings	2
Figure 3.	Extraction efficiency plots for a single-stage extractor at various solvent-water ratios and partition coefficients	5

Abstract

A field unit for the extraction of 200-L water samples was devised to provide a means of determining low-level organochlorine contaminants. This aqueous phase liquid-liquid extractor recirculates dichloromethane (d = 1.326) and is capable of concentrating and isolating contaminants in less than 2 h. Recovery tests based on two trials simulating environmental concentrations of 0.05, 0.25 and 1.0 ppt are presented for the following contaminants: HCB; α-BHC; γ-BHC; heptachlor; aldrin; heptachlor epoxide; γ-chlordane; α-chlordane; α-endosulfan; p,p′-DDE; dieldrin; endrin; o,p′-DDT; p,p′-TDE; p,p′-DDT; β-endosulfan; mirex; and p,p′-methoxychlor. Over the range of concentrations studied, the mean percent recovery was found to vary from 70% to 123%, with an overall mean recovery of 92%.

Résumé

On a conçu un appareil dans lequel il est possible d'extraire, sur le terrain, des échantillons de 200 L d'eau pour y déterminer de faibles teneurs en contaminants organochlorés. L'extracteur liquide-liquide pour phase aqueuse permet de recycler le solvant d'extraction, le dichlorométhane (d = 1.326), et de concentrer et d'isoler les contaminants en moins de 2 h. On donne le rendement d'extraction de deux essais dans des conditions simulant des concentrations environnementales de 0.05, 0.25 et 1.0 ppt des contaminants suivants : HCB; α-BHC; γ-BHC; heptachlore; aldrine; heptachlore-époxyde; γ-chlordane; α-chlordane; α-endosulfan; p,p′-DDE; dieldrine; endrine; o,p′-DDT; p,p′-TDE; p,p′-DDT; β-endosulfan; mirex; et p,p′-méthoxychlore. Dans la plage de concentrations étudiées, le rendement moyen variait de 70 % à 123 %, la moyenne globale étant de 92 %.

Design and Testing of an Aqueous Phase Liquid-liquid Extractor (APLE) for the Determination of Organochlorine Contaminants

R.C. McCrea and J.D. Fischer

INTRODUCTION

Various extraction systems based on resins (Osterroht, 1974), foam plugs (DeLappe *et al.*, 1978) and liquid-liquid extraction (Wu and Suffet, 1977) have been designed for the investigation of trace organics in natural waters. Of these techniques, liquid-liquid extraction (LLE) is generally believed to be the best method for the isolation and concentration of organic contaminants from aqueous solutions (Wu, 1975). Several LLE systems are complicated and are employed under laboratory conditions. In contrast, a large-volume Aqueous Phase Liquid-liquid Extractor (APLE), designed by the Inland Waters Directorate, has a simple, rugged construction, and is suitable for field use.

The APLE is used in conjunction with a Westfalia continuous flow centrifuge and was designed to extract contaminants from clarified water, hereinafter referred to as the aqueous phase. This combined sampling system was devised to reduce the effective detection limits of trace organochlorine contaminants by two orders of magnitude below limits for traditional 1- to 2-L samples while providing samples of suspended sediment for subsequent analyses. Thomas and McMillan (1978) have shown that at a flow rate of 6 L/min, the Westfalia centrifuge is 90% to 95% effective in the recovery of suspended sediment from water in which 70% of the total seston is finer than 0.2 μm.

This report details the design and construction of the APLE system, as well as the recovery of 18 organochlorine contaminants based on replicate spikes at three concentrations.

CONSTRUCTION

The APLE system consists of three basic parts: a circulating pump, a spray bar and 223-L extraction drum (Fig. 1). All wetted parts are made of stainless steel, brass, ceramic or Teflon to prevent sample contamination.

A sample inlet consisting of a 1-in. National Pipe Thread (NPT) stainless steel coupling was welded at the top of the extraction drum and reduced with a fitting to accommodate a 0.75-in. NPT plug. A 0.25-in. NPT air vent was then welded adjacent to the sample inlet. Two metal straps were used to secure the extraction drum to a barrel cart, which had wheels mounted such that the cradle had an inclination of 5° from the horizontal position. A 0.75-in. drain tube, 5 cm in length, was mounted near the bottom of the extraction drum. At the lower end of the drain tube a 0.75-in. NPT tee coupling was connected to accommodate a brass drain valve and a 0.75-in. return tube.

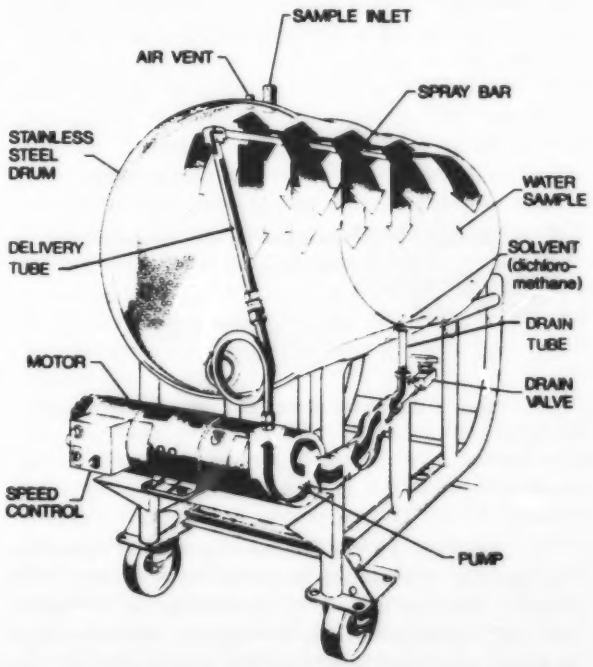


Figure 1. Cut-away illustration of the Aqueous Phase Liquid-liquid Extractor (APLE).

Preceding the pump intake, a piece of 0.75-in. flexible stainless steel tubing was inserted into the return tube to reduce stress fatigue on the Teflon pump casing.

A magnetically driven variable speed centrifugal pump (Jupiter MPC-25-1225) was chosen, which prevented the risk of lubricant seepage into the pump head assembly. All wetted pump parts are made of Teflon, with the exception of a ceramic shaft. The pump was mounted on a bracket so that the intake was 10 cm above the drain valve to ensure proper drainage, and 3 cm below the extraction drum to facilitate the circulation of relatively small quantities of solvent for cleaning purposes.

The delivery tube assembly consists of two 0.5-in. stainless steel tubes. The lower tube was bent, forming a loop, to reduce stress fatigue and permit ease of assembly. A 0.75-in. inlet pipe having a length of 4 cm was passed through a 3-cm diameter hole drilled in the bung and welded in place. The upper delivery tube was then connected to the inlet pipe with an elbow coupling. One end of the 75-cm long spray bar (0.5-in. I.D.) was sealed with a weld. A 2-mm hole was then drilled through the weld to provide spray action on the end face of the extraction drum. Four rows of 12 holes, 2 mm in diameter, were drilled along the full length of the spray bar, 90° apart, such that they were evenly spaced. The spray bar was then mounted to the inlet pipe with a compression fitting to permit rotational adjustment (Fig. 2). This adjustment mechanism ensured that the spray could be directed in horizontal and vertical planes.

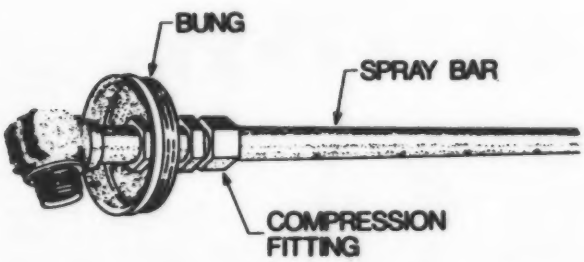


Figure 2. Illustration of the APLE spray bar and fittings.

OPERATION

Liquid-liquid extraction consists of three operations: (1) bringing the sample to be extracted into intimate contact with the solvent, (2) separating the two phases, and (3) recirculating and/or removing the solvent for analyses. It is important to provide a large interfacial area between the sample to be extracted and the solvent, in order to obtain good mass transfer between the two phases. Thorough mixing is desired in the extraction process; vigorous mixing, however, should be avoided, as subsequent emulsion formation may create separation difficulties (Wu and Suffet, 1975).

The APLE system works much like a separatory funnel which is normally inverted and shaken, permitting the two liquid phases of different densities to contact one another. This step is usually repeated a number of times to provide sufficient solvent-water contact for complete extraction. In the case of the APLE system, the water phase tends to be more stationary. The solvent (dichloromethane, d = 1.326) is continuously pumped from the bottom of the extraction drum to the spray bar, where it is dispersed over the entire surface of the water sample by either striking the water surface directly, or immediately after deflecting off the walls of the drum. Contaminants are extracted into the solvent phase as a result of mixing in the pump head and by the solvent-enriched spray, which permeates the entire water sample and settles to the bottom of the extraction drum. The tilt of the extraction drum permits solvent to collect above the vertical drain pipe, where it is continuously drawn up and returned under pump pressure to the spray bar.

The extraction drum is typically filled to its maximum capacity of 223 L with clarified water, and 23 L is subsequently drained to obtain a standard working volume of 200 L. Eight litres of pesticide grade dichloromethane is then added to the extraction drum. This solvent is relatively safe to use in the field because it is nonexplosive and will not support combustion. The pump is then started to initiate extraction, and its speed adjusted to 70% of maximum rpm, resulting in an effective recirculating rate of approximately 12 L/min. After 90 min of extraction, the pump is turned off to permit the solvent to settle out of the sample water; 120 min later, the solvent is drained back into the original amber solvent bottles. A small volume of sample water is included during the draining process to minimize the volatilization of the solvent. Since dichloromethane is slightly soluble in water (1.5% V/V), approximately 3 of the original 8 L of solvent is not recovered. The samples are stored at 4°C to retard possible degradation of less stable organic contaminants (Environment Canada, 1979).

EXPERIMENTAL PROCEDURE

A spiking solution was prepared in methanol from a stock solution. The spiking solution contained 500 pg/μL of HCB; α-BHC; γ-BHC; heptachlor; aldrin; heptachlor epoxide; γ-chlordane; α-chlordane; α-endosulfan; p,p′-DDE; dieldrin; endrin; o,p′-DDT; p,p′-TDE; p,p′-DDT; β-endosulfan; mirex and p,p′-methoxychlor. A standard

solution of 10 ng/μL was prepared in benzene from the same stock for analytical purposes.

Approximately 200 L of tap water was passed through a 1-μm glass fibre filter and added to the extraction drum. This water was extracted three times with dichloromethane prior to each spike injection, to remove any residual trace organic contamination. During the initial testing in March 1982, the extraction drum was spiked with appropriate volumes of solution to produce six replicates of 10, 50 and 200 ng, simulating environmental concentrations of 0.05, 0.25 and 1.0 ppt, respectively. Immediately after each spike injection, the pump was operated for 30 min to ensure thorough mixing. Since the test water was saturated with dichloromethane, only 5 L of the solvent was added. The extractions were of a duration of 90 min after which the solvent was permitted to settle out for a period of 120 min.

The APLE extracts were dehydrated using an 8-cm column of anhydrous Na_2SO_4, which was previously heated overnight at 650°C. Approximately 700 mL of anhydrous extract was added to a 1-L round-bottomed flask containing 40 mL of iso-octane. The extract at 40°C was evaporated under vacuum to a volume of 50 mL. After all the dichloromethane was evaporated, the sample was further concentrated to 4 mL in iso-octane. These concentrated extracts were then fractionated into two fractions (A and B) using silica gel column chromatography. Electron capture detection analysis was later performed using two packed columns and a capillary column (Table 1).

Table 1. Operational Characteristics of Chromatographic Systems Used in the APLE Recovery Efficiency Analyses

Column	Operational characteristics
Silica gel	30 cm × 8 mm I.D. Pyrex, 8-cm plug of 3% H_2O deactivated silica gel + 2 cm Na_2SO_4
	25 mL hexane fraction A 30 mL benzene fraction B
Packed	A–1.5% OV–17/1.95%QF–1, 2 m × 0.2 mm I.D.
	B–4% OV–101/6%OV210, 2 m × 0.2 mm I.D.
Carrier gas	30 mL min^{-1}, 5% CH_4 in Ar (P5)
Detector	Electron capture ^{63}Ni at 300°C
Oven temperature	190°C
Capillary	30 m × 0.25 I.D., SE 30
Carrier gas	H_2 at 30 cm s^{-1}
Injection	Splitless, 30-s wait
Temperature program	80°C (2 min), to 260°C at 4°C min^{-1}, 12 - min hold
Split	30 cm^3 min^{-1}
Detector	^{63}Ni electron capture
Operating temperature	300°C
Makeup flow	30 mL min^{-1}, 5% CH_4 in Ar

Further testing of the APLE was performed in April 1983. This included one spike recovery at the 10-ng level, six at 50 ng and three at 200 ng. In addition, three method spikes at the 50-ng level were also prepared for analyses.

RESULTS AND DISCUSSION

In a recovery test of this type, there are three main sources of error and loss: analytical error, spiking error and incomplete recovery of the spike addition by the extractor system. Systematic errors in the analytical process are reduced by means of blanks and method spikes. These quality control measures are used to generate correction factors for each contaminant, which are then applied to the raw data, to compensate for expected losses during laboratory analyses. Random errors are not as easily identified or quantified. However, it has been found that the mean coefficient of variation for organochlorine analyses of water is approximately 20% (Thompson, 1984; Jamro, 1984). Error introduced by the spiking process was minimal, as the accuracy of the syringes used was ±1%.

During the recovery test in March 1982, the APLE was spiked at three concentrations in replicates of six. Recovery of the 18 contaminants at the 10-ng level was good for five of the six replicates (see Table A-1 in Appendix). The sixth spike, however, had an abnormally low recovery compared with the first five. Similarly, the recovery of spike 11 was low when compared with the other spikes at the 50-ng level (Table A-2). The relatively poor recoveries of these two spikes was thought to be due to the roto-evaporation process; thus they were excluded from statistical analyses.

Analyses of spikes 10 and 12 at the 50-ng level showed that the recoveries of contaminants isolated in the "A" fraction (denoted by an "A" in Table A-2) were considerably higher than contaminants in the "B" fraction. The mean recoveries of contaminants isolated in fractions "A" and "B" for these two spikes were 103% and 71%, respectively. Similarly, recovery differences of 30% were found between the "A" and "B" fractions of spikes 14, 16 and 17, which had been spiked with 200 ng of each contaminant (Table A-3). The low recoveries of organochlorine contaminants normally isolated in the "B" fraction were

Table 2. Recovery of 50-ng Method Spikes and the Determination of Correction Factors for the Second Spike Recovery Test Conducted in April 1983

Parameter	Method spike 1	2	3	Mean recovery	S.D.	Factor	APLE recovery
HCB	9.0	8.5	11	(9.6)	1.5	–	(14.0)
α-BHC	36	43	30	36	7.1	1.4	38
γ-BHC	33	45	31	36	7.9	1.4	34
Heptachlor	28	27	39	31	6.6	1.6	41
Aldrin	31	25	33	30	4.1	1.7	44
Heptachlor epoxide	40	45	38	41	3.4	1.2	38
γ-Chlordane	40	46	40	42	3.7	1.2	39
α-Chlordane	35	48	36	40	7.5	1.3	37
α-Endosulfan	31	41	30	34	6.2	1.5	31
p,p′-DDE	34	35	51	40	9.6	1.3	48
Dieldrin	39	44	38	41	2.9	1.2	41
Endrin	31	39	33	34	4.0	1.5	32
o,p′-DDT	14	8.8	36	(20)	14.2	–	(28)
p,p′-TDE	29	37	28	31	4.7	1.6	29
p,p′-DDT	17	7.8	14	(13)	4.6	–	(11)
β-Endosulfan	39	42	37	40	2.3	1.3	37
Mirex	36	35	47	39	6.8	1.3	42
p,p′-Methoxychlor	13	28	21	(21)	7.5	–	(19)

Notes: APLE recovery data are based on the mean of the six uncorrected 50-ng replicates from the April 1983 trial.

Data are expressed in nanograms.

Table 3. Mean Percent Recovery of 18 Organochlorine Contaminants with the APLE System Spiked with 10, 50 and 200 ng of Each Compound, Simulating Environmental Concentrations of 0.050, 0.25 and 1.0 ppt, Respectively

Parameter	Percent recovery 10 ng	50 ng	20 ng	10–200 ng*
HCB	66	80	64	70
α-BHC	74	84	74	88
γ-BHC	88	92	84	88
Heptachlor	97	125	85	102
Aldrin	126	149	94	123
Heptachlor epoxide	87	95	86	89
γ-Chlordane	90	94	87	90
α-Chlordane	94	91	70	85
α-Endosulfan	74	78	84	79
p,p′-DDE	112	114	81	102
Dieldrin	102	103	98	101
Endrin	85	88	89	87
o,p′-DDT	87	71	59	72
p,p′-TDE	103	98	94	98
p,p′-DDT	112	103	69	95
β-Endosulfan	86	83	91	87
Mirex	65	111	90	87
p,p′-Methoxychlor	128	124	96	116
Overall recovery	93	99	83	92
Mean Coefficient of Variation	19	27	23	–

* Mean percent recovery is based on all data collected for the 10- to 200-ng range.

attributed to laboratory losses during or following the fractionation process. These data were also excluded from statistical analyses despite excellent recoveries of many contaminants present in the "A" fraction.

As part of the second recovery test in April 1983, three method spikes containing 50 ng of each contaminant were prepared by injecting the standard spiking solution directly into a 4-L bottle of pesticide grade dichloromethane. Recovery data for these method spikes were employed to determine the appropriate correction factor for each of the compounds investigated. Analyses showed poor recoveries for HCB; o,p'-DDT; p,p'-DDT; and p,p'-methoxychlor (Table 2). Correction factors for these compounds would have been greater than 2, and as a result were thought to be unreliable. The percent recoveries of the APLE extracts could not be calculated for the above compounds. However, recoveries of the method spikes were comparable to the uncorrected APLE recovery data at the 50-ng level (Table 2), suggesting that the APLE system effectively extracted these four compounds despite laboratory losses.

Recoveries of the other 14 organochlorine compounds were satisfactory, as indicated by the method spikes (Table 2). Data generated at the three spiking levels were corrected and are presented along with results of the first test in the Appendix.

Analyses of the 10-ng spikes, as shown in the combined data set (Table A-1), indicated that the extraction and isolation of contaminants with the APLE system were good. Of the 18 organochlorine contaminants studied, 14 had recoveries equal to or greater than 85%. Overall, the mean recovery and coefficient of variation of the 10-ng replicates were 93% and 19%, respectively (Table 3). Results of the 50-ng spike tests were somewhat more variable than at the 10-ng level. The mean recovery of contaminants at the 50-ng level was 99%, with a mean coefficient of variation of 27%. Recovery efficiencies at the 200-ng level were found to range from 64% to 98%, with a mean percent recovery and coefficient of variation of 83% and 23%, respectively.

Over the range of concentrations studied, the mean percent recovery of organochlorine contaminants was found to range from 70% to 123%, with an overall mean recovery of 92%. Analyses of secondary extracts, which are an indirect measure of the extraction efficiency, were performed immediately following the extraction of spikes 10 and 17. Results indicated that on average less than 5% of the spike remained in the APLE system following the initial extractions, corroborating the results obtained in the spike recovery tests.

The key parameter in an extraction process is the solvent-water partition coefficient. Unfortunately, values for a dichloromethane-water system are not well documented. Octanol-water partition coefficients, however, have been determined for many of the compounds; they range from log 4 to log 10. It is likely that values for dichloromethane-water would not be very different from these.

Extraction efficiency plots for a single-stage extractor, such as the APLE, have been computed for various solvent-water ratios and partition coefficients (Fig. 3). These curves indicate that the recovery of contaminants with the APLE, which has solvent-water ratios of 10:1 in the pump head and 40:1 in the drum, would be 98% or better for substances with partition coefficients of log 3 or greater.

In an experiment of this design, it is not possible to identify and quantify clearly the variability associated with extraction and subsequent analyses. Nevertheless, the total variability, as shown by the mean coefficients of variation (Table 3), was similar to that of the expected variability associated with these types of analyses (Thompson, 1984; Jamro, 1984) and to the method spike value of 20.2%. This indicated that a major component of the total variability was due to the analytical method.

The performance of the APLE system in this study clearly demonstrated that it is capable of extracting a wide range of organochlorine contaminants. Owing to the large sample volume extracted, the detection limit of these compounds is effectively reduced relative to traditional 1- and 2-L samples. It is thought that the detection of low level organochlorine contaminants will provide useful information concerning concentration and loading in the aqueous phase, as well as the distribution and partitioning of these contaminants in natural waters.

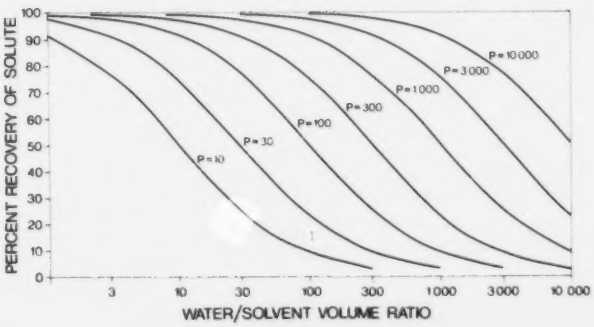


Figure 3. Extraction efficiency plots for a single-stage extractor at various solvent-water ratios and partition coefficients.

In view of the suspected loss of contaminants during the solvent concentration procedure, other techniques are now being investigated to minimize this analytical problem. A reduction in the amount of solvent added to the system may also provide an effective means for minimizing the solvent concentration problem without significantly decreasing the extraction efficiency. The isolation and concentration of other contaminants with this field extraction system should be subject to further testing. It should also be noted that several changes have since been made to the original extraction drum for ease of operation.

ACKOWLEDGMENTS

The authors would like to thank J. Coburn, H. Savile and K. Kuntz for their advice and assistance in the development of the APLE system. We would also like to thank H. Tse, Water Quality Branch, Ontario Region, for his excellent work and dedication during the preliminary assessment phase of the APLE. Special thanks are extended to R. Thompson, J. Carron, T. Eguchi and G. Jamro for the analyses, and to D. Campbell for her assistance with this project. We are grateful to P. Goulden for providing the extraction efficiency plots and the information related to these curves.

REFERENCES

DeLappe, B.W., R.W. Risebrough, A.M. Springer, T.T. Schmidt, J.C. Shropshire, E.F. Letterman and J.R. Payne. 1978. The sampling and measurement of hydrocarbons in natural waters. *Hydrocarbons and Halogenated Hydrocarbons in the Aquatic Environment*, pp. 29–68.

Environment Canada. 1979. *Analytical Methods Manual.* Inland Waters Directorate, Water Quality Branch, Ottawa.

Jamro, G.H. 1984. Personal communication, National Water Quality Laboratory, Burlington, Ontario.

Osterroht, C. 1974. Development of a method for the extraction and determination of non-polar dissolved organic substances in sea water. J. Chromatogr. 101: 289–298.

Thomas, R.L. and R.K. McMillan. 1978. Large volume water sampling for recovery of suspended solids in Great Lakes tributaries. Abstr. Int. Sedimentology Congr., p. 670.

Thompson, R.D. 1984. Personal communication (former Head, Organic Analyses Laboratory, Water Quality Branch, Ontario Region). Zenon Analytical Services, Burlington, Ontario.

Wu, C. 1975. Investigation of Liquid-Liquid Extraction Parameters and Development of a Continuous Liquid-Liquid Extraction Apparatus. Ph.D. Thesis, Drexel University, Philadelphia.

Wu, C. and I.H. Suffet. 1975. Continuous liquid-liquid extraction of organic pesticides from aqueous solutions. Water Pollution Assessment. Automatic Sampling and Measurement, ASTM STP 582, American Society for Testing and Materials, pp. 90–107.

Wu, C. and I.H. Suffet. 1977. Extraction apparatus and its application for the analysis of organophosphate pesticides in water. Anal. Chem. 49(2): 231–232.

Appendix

Appendix

Table A-1. Recovery of 18 Organochlorine Contaminants with the APLE System Spiked with 10 ng of Each Compound, Simulating an Environmental Concentration of 0.05 ppt

Parameter	Spike							Mean	Mean percent recovery	Coefficient of variation
	1	2	3	4	5	6*	6r			
HCB	6.6	8.2	6.6	7.4	4.4	2.9	–	6.6	66	21
α-BHC	8.2	9.4	7.8	5.7	7.1	4.9	6.1	7.4	74	18
γ-BHC	9.9	9.4	8.4	7.1	8.0	6.5	10.0	8.8	88	13
Heptachlor	10.4	8.7	7.6	7.3	11.2	2.3	13.0	9.7	97	23
Aldrin	12.8	8.6	12.2	10.3	4.6	1.2	26.9	12.6	126	60
Heptachlor epoxide	8.1	10.2	7.2	6.3	8.5	6.0	12.1	8.7	87	24
γ-Chlordane	7.8	8.8	9.5	8.9	9.6	9.3	9.6	9.0	90	8
α-Chlordane	8.5	9.6	10.2	9.7	10.3	8.8	7.9	9.4	94	11
α-Endosulfan	8.5	5.9	5.6	4.4	9.9	6.2	9.9	7.4	74	32
p,p′-DDE	12.3	9.9	10.2	9.9	12.3	4.3	12.4	11.5	112	11
Dieldrin	12.3	9.0	10.2	10.2	9.3	9.5	10.1	10.2	102	11
Endrin	9.7	7.8	8.2	6.9	9.9	6.5	8.3	8.5	85	14
o,p′-DDT	8.1	8.4	7.4	7.5	12.2	7.7	–	8.7	87	23
p,p′-TDE	9.8	9.1	9.3	8.1	14.6	7.9	10.6	10.3	103	22
p,p′-DDT	11.1	10.8	11.8	10.7	11.6	10.0	–	11.2	112	4
β-Endosulfan	10.8	8.2	8.6	6.4	9.3	5.7	8.0	8.6	86	17
Mirex	4.8	6.2	5.4	5.9	5.7	3.5	11.0	6.5	65	35
p,p′-Methoxychlor	16.5	12.6	15.2	11.3	10.5	12.1	–	12.8	128	17

Notes: Spikes 1 to 6 are from the March 1982 trial; spike 6r is from the April 1983 trial. Spike 6* was excluded from the statistical analyses.

Data are expressed in nanograms.

Table A-2. Recovery of 18 Organochlorine Contaminants with the APLE System Spiked with 50 ng of Each Compound, Simulating an Environmental Concentration of 0.25 ppt

Parameter	Spike												Mean	Mean percent recovery	Coefficient of variation
	7	8	9	10*	11*	12*	7r	8r	9r	10r	11r	12r			
HCB	55	38	27	54A	14	53A	–	–	–	–	–	–	40	80	35
α-BHC	42	42	20	26	14	36	47	60	51	41	42	32	42	84	27
γ-BHC	53	53	29	35	19	43	46	78	49	37	38	29	46	92	33
Heptachlor	58	53	53	52A	30	60A	49	77	76	53	65	69	63	125	17
Aldrin	11	57	152	62A	32	60A	51	96	91	62	71	78	74	149	52
Heptachlor epoxide	55	53	38	36	23	41	52	59	56	40	41	32	47	95	20
γ-Chlordane	54	55	40	37A	23	43A	47	61	51	40	43	33	47	94	19
α-Chlordane	51	37	26	25	22	30	44	94	53	38	41	27	46	91	44
α-Endosulfan	40	23	14	15	15	18	51	72	52	37	38	24	39	78	45
p,p′-DDE	54	49	48	50	25	48	38	72	77	55	59	61	57	114	21
Dieldrin	60	60	42	59	24	46	52	51	52	41	73	33	52	103	23
Endrin	44	46	30	27	34	34	56	54	54	38	44	31	44	88	22
o,p′-DDT	36	42	28	28	13	35	–	–	–	–	–	–	35	71	20
p,p′-TDE	59	65	46	39	22	48	48	66	51	32	42	31	49	98	26
p,p′-DDT	55	59	41	38	24	44	–	–	–	–	–	–	52	103	18
β-Endosulfan	36	33	21	22	28	25	59	67	47	36	48	27	42	83	36
Mirex	67	53	57	59A	31	57A	35	37	73	56	58	63	55	111	23
p,p′-Methoxychlor	68	63	55	38	25	49	–	–	–	–	–	–	62	124	11

Notes: Spikes 7 to 12 are from the March 1982 trial; spikes 10*, 11* and 12*, however, were excluded from statistical analyses. Compounds present in the A fraction for the latter spikes are identified with an "A". Spikes 7r to 12r are from the April 1983 trial.

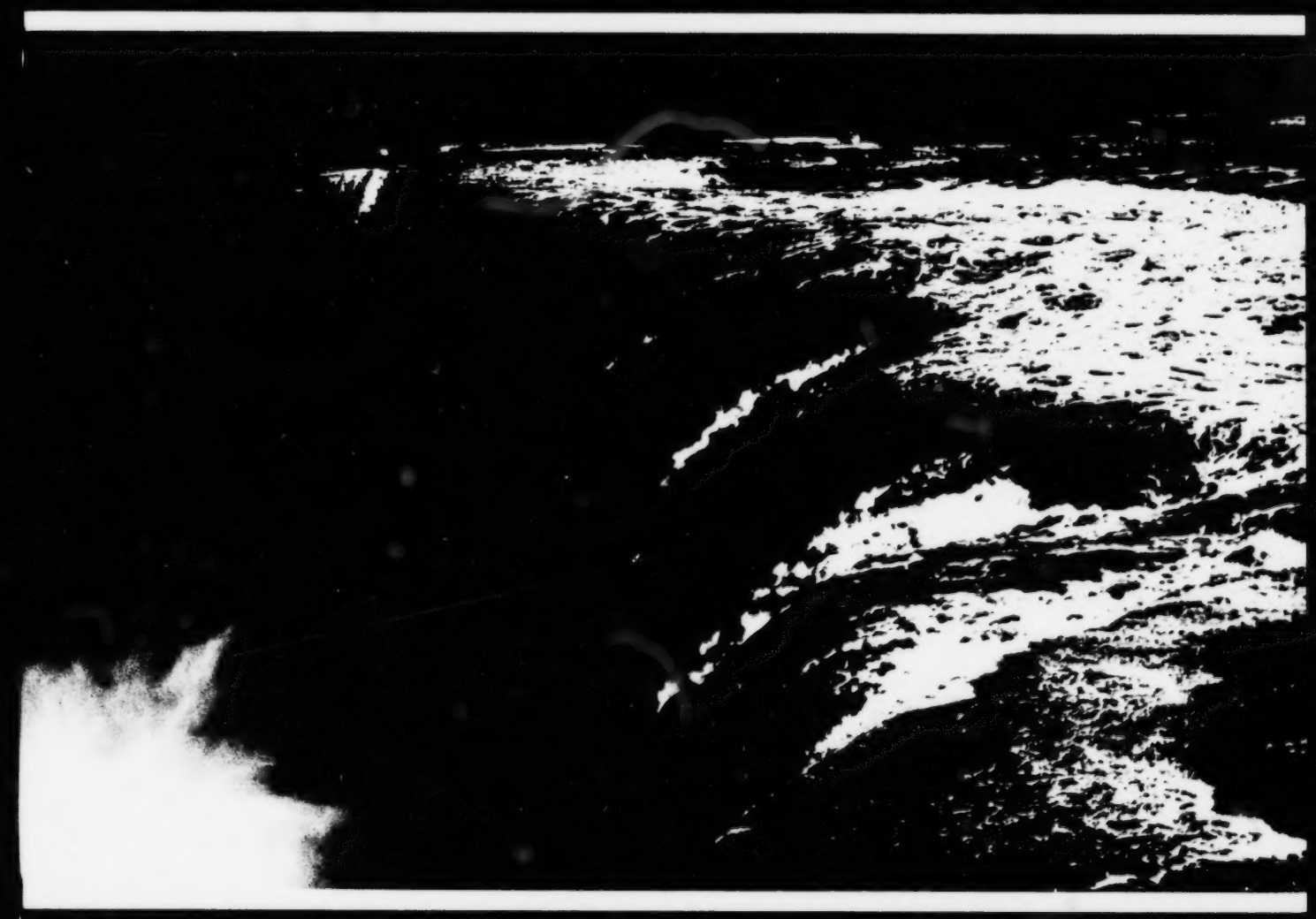
Data are expressed in nanograms.

Table A-3. Recovery of 18 Organochlorine Contaminants with the APLE System Spiked with 200 ng of Each Compound, Simulating an Environmental Concentration of 1.0 ppt

Parameter	Spike									Mean	Mean percent recovery	Coefficient of variation
	13	14*	15	16*	17*	18	14r	16r	17r			
HCB	109	164A	175	149A	153A	100	–	–	–	128	64	32
α-BHC	91	128	173	85	74	141	159	165	164	149	74	20
γ-BHC	130	160	214	122	85	185	164	160	159	169	84	17
Heptachlor	192	212A	183	192A	170A	71	243	234	100	171	85	41
Aldrin	181	190A	179	171A	76A	144	267	252	107	188	94	33
Heptachlor epoxide	142	154	195	104	100	136	186	178	200	173	86	16
γ-Chlordane	145	157A	195	106A	102A	150	190	176	187	174	87	12
α-Chlordane	99	106	123	71	55	96	175	173	174	140	70	27
α-Endosulfan	110	120	142	81	94	184	184	179	212	169	84	21
p,p′-DDE	182	161	145	163	141	97	231	211	98	161	81	35
Dieldrin	160	172	216	124	113	215	198	176	204	195	98	11
Endrin	134	125	151	93	96	177	204	184	212	177	89	17
o,p′-DDT	91	100	121	70	64	140	–	–	–	118	59	21
p,p′-TDE	144	157	166	120	94	195	200	192	232	188	94	16
p,p′-DDT	112	117	128	133	98	174	–	–	–	138	69	23
β-Endosulfan	128	133	163	95	114	163	199	191	250	182	91	23
Mirex	217	193A	197	197A	191A	145	225	200	100	181	90	27
p,p′-Methoxychlor	172	169	216	133	107	189	–	–	–	192	96	12

Notes: Spikes 13 to 18 are from the March 1982 trial; spikes 14*, 16* and 17*, however, were excluded from statistical analyses. Compounds present in the A fraction for the latter spikes are identified with an "A". Spikes 14r and 16r and 17r are from April 1983 trial.

Data are expressed in nanograms.



Environnement Canada
Environment Canada

Conception et essai d'un extracteur liquide-liquide pour phase aqueuse (APLE) servant à déterminer les contaminants organochlorés

R.C. McCrea et J.D. Fischer

ÉTUDE N° 138, COLLECTION DES RAPPORTS TECHNIQUES

DIRECTION GÉNÉRALE DES EAUX INTÉRIEURES
RÉGION DE L'ONTARIO
DIRECTION DE LA QUALITÉ DES EAUX
BURLINGTON (ONTARIO) 1985

(Available in English on request)

© Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1986

N° de cat. EN 36-503/138F

ISBN 0-662-93672-8

Table des matières

	Page
RÉSUMÉ	v
ABSTRACT	v
INTRODUCTION	1
CONSTRUCTION	1
FONCTIONNEMENT	2
MODE OPÉRATOIRE	2
RÉSULTATS ET DISCUSSION	3
REMERCIEMENTS	6
RÉFÉRENCES	6
ANNEXE	7

Tableaux

1. Caractéristiques de la méthode des systèmes chromatographiques ayant servi à l'étude des rendements obtenus avec l'extracteur APLE 3

2. Récupération des échantillons témoins dopés à raison de 50 ng et détermination des facteurs de correction pour le second essai de récupération des échantillons dopés, effectué en avril 1983 5

3. Rendement moyen (%) de récupération de 18 contaminants organochlorés avec le système APLE dans des échantillons dopés à raison de 10, 50 et 200 ng de chaque composé, ce qui correspond à des concentrations dans le milieu de 0.050, 0.25 et 1.0 ppt, respectivement 5

Illustrations

Figure 1. Vue en coupe de l'extracteur liquide-liquide pour phase aqueuse (APLE) 1

Figure 2. Rampe de pulvérisation et raccords APLE 2

Figure 3. Courbes de l'efficacité de l'extraction simple selon le rapport et le coefficient de partage solvant-eau 4

Résumé

On a conçu un appareil dans lequel il est possible d'extraire, sur le terrain, des échantillons de 200 L d'eau pour y déterminer de faibles teneurs en contaminants organochlorés. L'extracteur liquide-liquide pour phase aqueuse permet de faire circuler le solvant d'extraction, le dichlorométhane (d = 1.326), et de concentrer et d'isoler les contaminants en moins de 2 h. On donne le rendement d'extraction de deux essais dans des conditions simulant des concentrations environnementales de 0.05, 0.25 et 1.0 ppt des contaminants suivants: HCB; α-BHC; γ-BHC; heptachlore; aldrine; heptachlore-époxyde; γ-chlordane; α-chlordane; α-endosulfan; p,p′-DDE; dieldrine; endrine; o,p′-DDT; p,p′-TDE; p,p′-DDT; β-endosulfan; mirex; et p,p′-méthoxychlore. Dans la plage de concentrations étudiées, le rendement moyen variait de 70 % à 123 %, la moyenne globale étant de 92 %.

Abstract

A field unit for the extraction of 200-L water samples was devised to provide a means of determining low-level organochlorine contaminants. This aqueous phase liquid-liquid extractor recirculates dichloromethane (d = 1.326) and is capable of concentrating and isolating contaminants in less than 2 h. Recovery tests based on two trials simulating environmental concentrations of 0.05, 0.25 and 1.0 ppt are presented for the following contaminants: HCB; α-BHC; γ-BHC; heptachlor; aldrin; heptachlor epoxide; γ-chlordane; α-chlordane; α-endosulfan; p,p′-DDE; dieldrin; endrin; o,p′-DDT, p,p′-TDE; p,p′-DDT; β-endosulfan; mirex; and p,p′-methoxychlor. Over the range of concentrations studied, the mean percent recovery was found to vary from 70% to 123%, with an overall mean recovery of 92%.

Conception et essai d'un extracteur liquide-liquide pour phase aqueuse (APLE) servant à déterminer les contaminants organochlorés

R.C. McCrea et J.D. Fischer

INTRODUCTION

Pour l'étude des matières organiques à l'état de trace présentes dans les eaux naturelles, on a conçu divers systèmes d'extraction soit sur résines (Osterroht, 1974), soit sur bouchons de mousse (DeLappe et coll., 1978), soit dans un extracteur liquide-liquide (Wu et Suffet, 1977). Pour isoler et concentrer les contaminants organiques en solutions aqueuses, on croit en général que la meilleure de ces techniques est l'extraction liquide-liquide (ELL) (Wu, 1975). Plusieurs systèmes d'ELL sont compliqués et ne servent qu'en laboratoire. Par contre, il existe un extracteur liquide-liquide pour grands volumes de phase aqueuse (APLE), simple et résistant, qui fut conçu par la Direction générale des eaux intérieures et qui est utilisable sur le terrain.

L'APLE, qui est couplé avec une centrifugeuse Westfalia à débit continu, a été conçu pour extraire des contaminants d'eaux clarifiées qu'on appellera dorénavant la phase aqueuse. Ce système mixte d'échantillonnage a été inventé afin de réduire de deux ordres de grandeur la limite de détection efficace des contaminants organochlorés à l'état de trace par rapport à celle obtenue avec les échantillons classiques de 1 à 2 L, tout en procurant des échantillons de sédiments en suspension pour dosage ultérieur. Thomas et McMillan (1978) ont montré qu'un débit de 6 L/min permet à la centrifugeuse Westfalia de réussir à retirer 90 % à 95 % des sédiments en suspension dans de l'eau dont 70 % de l'ensemble du seston a une taille inférieure à 0.2 μm.

Le présent rapport décrit en détail la conception et la construction d'un extracteur APLE, ainsi que l'extraction de 18 contaminants organochlorés dans des solutions répétées préparées à trois concentrations.

CONSTRUCTION

L'extracteur APLE comporte trois composantes de base : une pompe de circulation, une rampe de pulvérisation et un baril extracteur d'une capacité de 223 L (figure 1). Toutes les parties dans l'eau sont en acier inoxydable, en cuivre, en céramique ou en téflon, pour empêcher la contamination de l'échantillon.

L'entrée de l'échantillon, un raccord en acier inoxydable de 1 po à filetage standard américain (NPT), est soudé au sommet du baril extracteur, puis muni d'un adapteur permettant de recevoir un bouchon de 0.75 po NPT. Un évent de 0.25 po NPT est ensuite soudé à côté de l'entrée. Le baril extracteur est fixé sur un chariot à l'aide de deux bandes métalliques; le chariot est monté sur roues de façon à donner au berceau une inclinaison de 5° par rapport à l'horizontale. Un tube d'évacuation de 5 cm de long (D.I. 0.75 po) est adapté à la base du baril extracteur. À l'extrémité inférieure de ce tube, un raccord en T de 0.75 po NPT relie un robinet d'évacuation en cuivre à un tuyau de recyclage de 0.75 po. En aval de l'entrée de la pompe, un morceau de tuyau en acier inoxydable de 0.75 po est inséré dans le tuyau de recyclage de façon à diminuer la fatigue par contraintes du corps de pompe en téflon.

Le choix s'est porté sur une pompe centrifuge à entraînement magnétique, à vitesse variable (Jupiter MPC-25-1225), afin de prévenir les dangers d'infiltration du lubrifiant dans le compartiment refoulement de la pompe.

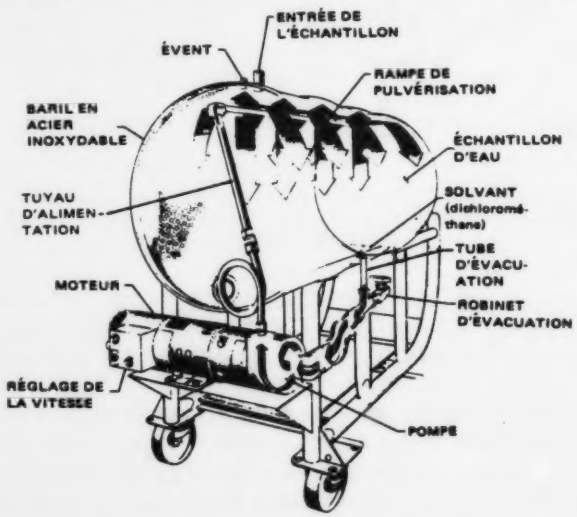


Figure 1. Vue en coupe de l'extracteur liquide-liquide pour phase aqueuse (APLE).

Toutes les parties dans l'eau sont en téflon, à l'exception de l'arbre qui est en céramique. La pompe est montée sur un support de façon que l'admission soit située à 10 cm au-dessus du robinet d'évacuation afin d'assurer une vidange adéquate, et 3 cm au-dessous du baril extracteur afin de faciliter la circulation des quantités assez faibles de solvant servant au nettoyage.

Le système d'alimentation consiste en deux tuyaux d'acier inoxydable de 0.5 po. Le tuyau du bas est courbé en forme de boucle pour réduire la fatigue par contraintes et faciliter l'assemblage. Un tuyau d'admission de 4 cm de long (D.I. 0.75 po) traverse un trou de 3 cm de diamètre foré dans la bonde; il y est maintenu par une soudure. La partie supérieure du tuyau d'alimentation est ensuite reliée au tuyau d'admission par un raccord en coude. La rampe de pulvérisation de 75 cm de long (D.I. 0.5 po) est scellée par une soudure à l'une de ses extrémités. On fore ensuite un trou de 2 mm dans la soudure pour permettre la pulvérisation sur l'extrémité du baril extracteur. Sur toute la longueur de la rampe de pulvérisation, à 90° l'une par rapport à l'autre, on perce quatre rangées de 12 trous également espacés de 2 mm de diamètre. La rampe de pulvérisation est ensuite adaptée au tuyau d'admission par un raccord à compression (figure 2) permettant, par rotation, d'orienter les jets dans le plan vertical et dans le plan horizontal.

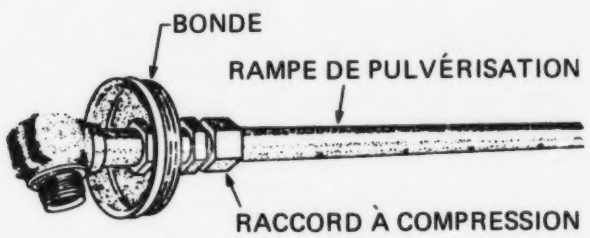


Figure 2. Rampe de pulvérisation et raccords APLE.

FONCTIONNEMENT

L'extraction liquide-liquide se fait en trois étapes consistant à : (1) mettre l'échantillon à extraire en contact avec le solvant, (2) séparer les deux phases, et (3) faire circuler et/ou retirer le solvant servant au dosage. Pour que le transfert de masse entre les deux phases soit bon, il importe qu'il y ait une grande surface de contact entre le solvant et l'échantillon à extraire. Les deux phases doivent être bien mélangées pendant l'extraction; par contre, il faut éviter d'agiter trop vigoureusement car l'émulsion qui se forme alors peut rendre la décantation difficile (Wu et Suffet, 1975).

Dans l'extracteur APLE, deux phases liquides de masse volumique différente viennent en contact, à peu près comme dans une ampoule à décantation qu'on inverse ou qu'on agite. Cette étape est généralement répétée suffisamment de fois pour que le contact solvant-eau permette une extraction complète. Par contre, dans l'APLE, la phase aqueuse a davantage tendance à demeurer sur place. Le solvant (dichlorométhane, d = 1.326) est en circulation constante par pompage de la base du baril extracteur à la rampe de pulvérisation d'où il est dispersé, directement ou après rebond sur les parois du baril, sur toute la surface de l'échantillon d'eau. Les contaminants passent dans le solvant sous l'effet du mélange dans la tête de pompe et sont extraits dans le liquide pulvérisé, enrichi en solvant, qui traverse tout l'échantillon d'eau et se dépose au fond du baril. L'inclinaison de ce dernier permet au solvant de s'amasser au-dessus du tuyau vertical d'évacuation d'où il est aspiré en continu par la pompe et renvoyé sous pression à la rampe de pulvérisation.

En général, le baril extracteur est rempli d'eau clarifiée à sa capacité maximale (223 L) ensuite 23 L de ce liquide sont retirés pour laisser un volume étalon de 200 L à extraire. Huit litres de dichlorométhane de qualité pesticide sont ensuite ajoutés dans le baril extracteur. L'utilisation de ce solvant dans la nature est assez sécuritaire car il n'est pas explosif et n'entretient pas la combustion. L'extraction commence alors : la pompe est mise en marche, sa vitesse réglée à 70 % de la vitesse maximale, ce qui donne un taux de circulation efficace d'environ 12 L/min. Après 90 min d'extraction, on arrête la pompe pour permettre au solvant de décanter de l'échantillon d'eau; 120 min plus tard, le solvant est évacué dans les bouteilles ambrées originales. Pendant l'évacuation, on laisse aussi passer une petite portion de l'échantillon d'eau de façon à minimiser la volatilisation du solvant. Comme le dichlorométhane est légèrement soluble dans l'eau (1.5 % V/V), il y a environ 3 des 8 L de solvant utilisés qui ne sont pas récupérés. Les échantillons sont stockés à 4 °C afin de retarder la dégradation éventuelle des contaminants organiques les moins stables (Environnement Canada, 1979).

MODE OPÉRATOIRE

À partir d'une solution mère, préparer une solution dans le méthanol de 500 pg/µL de HCB; α-BHC; γ-BHC; heptachlore; aldrine; heptachlore-époxyde; γ-chlordane; α-chlordane; α-endosulfan; p,p'-DDE; dieldrine; endrine; o,p'-DDT; p,p'-TDE; p,p'-DDT; β-endosulfan; mirex et p,p'-méthoxychlore. Pour fins d'analyses, on a préparé à partir de la même solution mère une solution étalon de 10 ng/µL dans le benzène.

À travers un filtre de fibre de verre de 1 μm environ, on filtrait 200 L d'eau du robinet et on les versait dans le baril extracteur. Avant chaque dopage, ce volume d'eau était extrait trois fois au dichlorométhane afin d'éliminer toute contamination résiduelle par des matières organiques à l'état de trace. Au début des essais en mars 1982, le contenu du baril extracteur était dopé avec les volumes nécessaires de solution pour donner six solutions répétées de 10, de 50 et de 200 ng, ce qui correspond à des concentrations dans le milieu de 0.05, 0.25 et 1.0 ppt, respectivement. Immédiatement après chaque injection, la pompe fonctionnait pendant 30 min pour bien mélanger. Comme l'eau servant aux essais était saturée de dichlorométhane, on n'ajoutait que 5 L de solvant. Les extractions duraient 90 min, puis on laissait le solvant décanter pendant 120 min.

Tableau 1. Caractéristiques de la méthode des systèmes chromatographiques ayant servi à l'étude des rendements obtenus avec l'extracteur APLE

Colonne	Caractéristiques de la méthode
Gel de silice	Colonne de pyrex de 20 cm × 8 mm (D.I.), bouchon de 8 cm de gel de silice désactivée contenant 3 % de H_2O + 2 cm de Na_2SO_4
	25 mL d'hexane fraction A 30 mL de benzène fraction B
Garnie	A-OV-17(1.5 %)/QF-1 (1.95 %), 2 m × 0.2 mm (D.I.)
	B-OV-101 (4 %)/OV-210 (6 %), 2 m × 0.2 mm (D.I.)
Gaz vecteur	30 mL min^{-1}, 5 % de CH_4 dans Ar (P5)
Détecteur	Capture d'électron (^{63}Ni à 300 °C)
Température du four	190 °C
Capillaire	SE 30, 30 m × 0.25 mm (D.I.)
Gaz vecteur	H_2 à un débit de 30 cm s^{-1}
Injection	Directe, délai de 30 s
Programme de température	80 °C (2 min), jusqu'à 260 °C à raison de 4 °C par min^{-1}, maintenu 12 min
Divisée	30 cm^3 min^{-1}
Détecteur	Capture d'électron (^{63} Ni)
Température de fonctionnement	300 °C
Débit d'appoint	30 mL min^{-1}, 5 % de CH_4 dans Ar

Les extraits étaient ensuite déshydratés sur une colonne de 8 cm de Na_2SO_4 anhydre, chauffé au préalable pendant la nuit à 650 °C. On versait environ 700 mL d'extrait anhydre dans un ballon de 1 L à fond rond contenant 40 mL d'iso-octane. L'extrait était évaporé sous vide à 40 °C jusqu'à un volume de 50 mL. Une fois le dichlorométhane évaporé complètement, l'échantillon était encore concentré jusqu'à 4 mL dans l'iso-octane. Ces extraits concentrés étaient alors séparés en deux fractions (A et B) par chromatographie sur colonne de gel de silice. On procédait ensuite à l'analyse par chromatographie en phase gazeuse, avec détection par capture d'électron, sur deux colonnes garnies et une colonne capillaire (tableau 1).

En avril 1983, on a effectué d'autres essais de l'extracteur APLE. On a, entre autres, vérifié le rendement de récupération de solutions dopées aux quantités suivantes : une fois à 10 ng, six fois à 50 ng et trois fois à 200 ng. De plus, trois solutions témoins dopées à 50 ng étaient aussi préparées pour l'analyse.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Au cours des études du genre de celles décrites ici, il y a trois sources principales d'erreur et de pertes : l'erreur d'analyse, l'erreur de dopage et l'extraction incomplète par l'extracteur du produit de dopage. L'utilisation de blancs et de solutions dopées témoins permet de réduire les erreurs systématiques de la technique d'analyse. Ces mesures de contrôle de qualité servent à établir des facteurs de correction pour chaque contaminant; on les applique ensuite aux données brutes, pour compenser les pertes prévues pendant le dosage en laboratoire. Il n'est pas aussi facile d'identifier ou de prévoir quantitativement les erreurs aléatoires; on a cependant trouvé que le coefficient de variation moyen pour le dosage des produits organochlorés dans l'eau est d'environ 20 % (Thompson, 1984; Jamro, 1984). L'erreur introduite au moment du dopage est minime car la précision des seringues utilisées est ±1 %.

Pendant les études effectuées en mars 1982, l'eau du APLE était dopée à trois concentrations, chacune répétée six fois. Dans les solutions dopées à raison de 10 ng, le rendement de récupération des 18 contaminants était bon pour cinq des six solutions (voir tableau A-1 dans l'annexe). Par contre, pour la sixième solution, il était anormalement faible comparativement aux autres. De la même façon, dans le cas des échantillons dopés à raison de 50 ng, le rendement de récupération de l'échantillon 11 était faible en comparaison de celui des autres échantillons

(tableau A-2). On pense que les rendements plutôt faibles obtenus pour ces deux échantillons étaient dus au traitement dans l'évaporateur rotatif; c'est pourquoi on les a exclus des analyses statistiques.

Au dosage des échantillons 10 et 12 dopés à raison de 50 ng, on a observé que le rendement de récupération des contaminants isolés dans la fraction «A» (indiqués au tableau A-2 par «A») était de beaucoup supérieur à celui des contaminants de la fraction «B». Pour ces deux échantillons, les rendements respectifs moyens des contaminants isolés dans les fractions «A» et «B» étaient de 103 % et de 71 %. On a aussi observé une différence de rendement de 30 % entre les fractions «A» et «B» pour les échantillons 14, 16 et 17 qu'on avait dopés de chacun des contaminants à raison de 200 ng (tableau A-3). Les faibles rendements de récupération des contaminants organochlorés isolés normalement dans la fraction «B» ont été attribués à des pertes en laboratoire pendant ou après leur séparation. Ces données ont, elles aussi, été éliminées des analyses statistiques malgré des rendements excellents obtenus pour beaucoup des contaminants présents dans la fraction «A».

Au cours de la deuxième partie de l'étude sur les rendements effectués en avril 1983, on prépara trois solutions dopées témoins contenant 50 ng de chaque contaminant en injectant la solution étalon de dopage directement dans une bouteille de 4 L de dichlorométhane de qualité pesticide. Les rendements de récupération obtenus pour ces solutions témoins ont servi à déterminer le facteur de correction approprié à chacun des composés étudiés. On a observé des rendements faibles dans le cas de HCB; o,p'-DDT, p,p'-DDT; et p,p'-méthoxychlore (tableau 2). Pour ces composés, les facteurs de correction sont supérieurs à 2 et donc peu fiables, selon nous. Pour les composés mentionnés, il n'a pas été possible de calculer les rendements de récupération des extraits obtenus avec le système APLE. Cependant, les rendements obtenus pour les solutions dopées témoins étaient comparables aux rendements non corrigés obtenus lors de l'extraction avec le système APLE de solutions dopées à raison de 50 ng (tableau 2); cela laisse entendre que ce système a permis d'extraire efficacement ces quatre composés malgré des pertes en laboratoire.

Tel qu'observé pour les solutions dopées témoins (tableau 2), la récupération des 14 autres composés organochlorés était satisfaisante. Les données obtenues pour les trois concentrations de dopage ont été corrigées et sont présentées dans l'annexe en même temps que les résultats du premier essai.

L'analyse des échantillons dopés à raison de 10 ng indique, d'après l'ensemble des données (tableau A-1), que le système APLE permet de bien extraire et isoler les contaminants. Pour 14 des 18 contaminants organochlorés étudiés, le rendement de récupération était égal ou supérieur à 85 %. Dans l'ensemble, pour les solutions répétées dopées à raison de 10 ng, le rendement de récupération moyen et le coefficient de variation moyen étaient respectivement de 93 % et de 19 % (tableau 3). Dans le cas des échantillons dopés à raison de 50 ng, les résultats étaient un peu plus variables que dans le cas dont on vient de parler : le rendement moyen d'extraction des contaminants était de 99 % et le coefficient moyen de variation, de 27 %. Pour les échantillons dopés à raison de 200 ng, on a trouvé des rendements de récupération variant de 64 % à 98 % avec un rendement moyen de 83 % et un coefficient moyen de variation de 23 %.

Dans la plage de concentration étudiée, on a trouvé que le rendement moyen de récupération des contaminants organochlorés variait de 70 % à 123 %, avec un rendement global moyen de 92 %. L'analyse des extraits secondaires, qui constitue une mesure indirecte du rendement d'extraction, fut effectuée immédiatement après l'extraction des échantillons 10 et 17. Les résultats montrent que, en moyenne, moins de 5 % des échantillons demeuraient dans le système APLE après la première extraction, ce qui corrobore les résultats obtenus pendant les essais de récupération des échantillons dopés.

Le paramètre capital de l'extraction est le coefficient de partage solvant-eau. Malheureusement, pour les composés en présence de dichlorométhane-eau, il est mal connu. Dans le cas octanol-eau, cependant, il a été déterminé pour de nombreux composés et il varie de log 4 à log 10. Pour le dichlorométhane-eau, les coefficients ne devraient probablement pas différer énormément de ces valeurs.

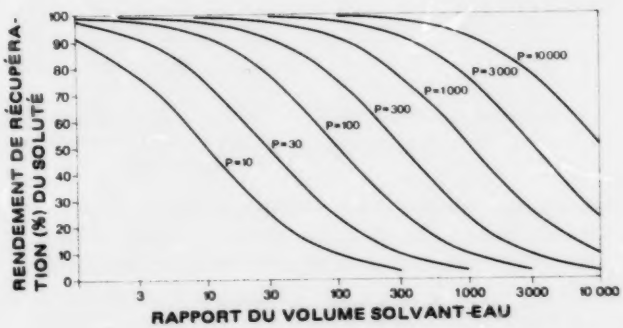


Figure 3. Courbes de l'efficacité de l'extraction simple selon le rapport et le coefficient de partage solvant-eau.

Tableau 2. Récupération des échantillons témoins dopés à raison de 50 ng et détermination des facteurs de correction pour le second essai de récupération des échantillons dopés, effectué en avril 1983

Paramètre	Échantillon dopé témoin			Récupération moyenne	D.S.	Facteur	Récupération APLE
	1	2	3				
HCB	9.0	8.5	11.3	9.6	1.5	–	14.0
α-BHC	33.5	43.4	29.6	35.5	7.1	1.41	37.7
γ-BHC	32.8	45.4	30.9	36.3	7.9	1.37	33.7
Heptachlore	28.3	26.9	38.9	31.4	6.6	1.59	41.1
Aldrine	31.1	24.9	32.6	29.5	4.1	1.69	44.4
Heptachlore-époxyde	39.6	44.6	38.0	40.7	3.4	1.23	38.4
γ-Chlordane	39.8	46.3	39.9	42.0	3.7	1.19	38.5
α-Chlordane	35.3	48.4	35.7	39.8	7.5	1.25	37.0
α-Endosulfan	30.7	41.0	29.9	33.9	6.2	1.47	31.1
p,p′-DDE	33.9	34.6	50.9	39.8	9.6	1.25	48.1
Dieldrine	39.3	43.8	38.4	40.5	2.9	1.23	40.9
Endrine	31.4	38.8	32.7	34.3	4.0	1.45	31.7
o,p′-DDT	14.0	9.8	36.3	20.0	14.2	–	27.8
p,p′-TDE	29.1	36.6	27.9	31.2	4.7	1.56	28.9
p,p′-DDT	17.0	7.8	13.5	12.8	4.6	–	11.4
β-Endosulfan	39.2	42.0	37.4	39.5	2.3	1.27	37.3
Mirex	35.5	35.0	47.1	39.2	6.8	1.28	41.8
p,p′-Méthoxychlore	13.0	28.0	21.0	20.7	7.5	–	19.2

Notes : Les données concernant la récupération avec le système APLE sont basées sur la moyenne non corrigée obtenue lors des essais d'avril 1983 pour six échantillons répétés dopés à raison de 50 ng.

Les données sont exprimées en nanogrammes.

Tableau 3. Rendement moyen (%) de récupération de 18 contaminants organochlorés avec le système APLE dans des échantillons dopés à raison de 10, 50 et 200 ng de chaque composé, ce qui correspond à des concentrations dans le milieu de 0.050, 0.25 et 1.0 ppt, respectivement

Paramètre	Rendement de récupération (%)			10–200 ng*
	10 ng	50 ng	20 ng	
HCB	66	80	64	70
α-BHC	74	84	74	88
γ-BHC	88	92	84	88
Heptachlore	97	125	85	102
Aldrine	126	140	94	123
Heptachlore-époxyde	87	95	86	89
γ-Chlordane	90	94	87	90
α-Chlordane	94	91	70	85
α-Endosulfan	74	78	84	79
p,p′-DDE	112	114	81	102
Dieldrine	102	103	98	101
Endrine	85	88	89	87
o,p′-DDT	87	71	59	72
p,p′-TDE	103	98	94	98
p,p′-DDT	112	103	69	95
β-Endosulfan	86	83	91	87
Mirex	65	111	90	87
p,p′-Méthoxychlore	128	124	96	116
Rendement global	93	99	83	92
Coefficient moyen de variation	19	27	23	–

*Le rendement moyen est basé sur toutes les données recueillies dans la plage 10–200 ng.

Les courbes de l'efficacité de l'extraction simple, dans un dispositif tel que l'APLE, ont été construites pour divers rapports et coefficients de partage solvant-eau (figure 3). Elles montrent que le taux d'extraction de contaminants dans l'APLE, où le rapport solvant-eau est de 10 dans la tête de pompe et de 40 dans le baril, serait d'au moins 98 % si leur coefficient de partage est d'au moins log 3.

Au cours d'une expérience du présent type, il est impossible de déterminer clairement de façon qualitative et quantitative la variabilité propre à l'extraction ou à l'analyse ultérieure. Néanmoins, la variabilité globale, indiquée par le coefficient moyen de variation (tableau 3), était semblable à celle rencontrée habituellement dans ce genre d'analyse (Thompson, 1984; Jamro, 1984) et à la valeur obtenue avec les échantillons témoins, soit 20.2 %. Cela indique qu'une des principales composantes de la variabilité globale est due à la méthode d'analyse.

Au cours de la présente étude, les résultats obtenus avec le système APLE ont clairement montré que ce système permet d'extraire une grande variété de contaminants organochlorés. Étant donné le volume important des échantillons extraits, la limite de détection de ces composés est bel et bien réduite par rapport à celle du traitement classique d'échantillons de 1 à 2 L. On croit que la détection de faibles concentrations de contaminants organochlorés fournira des renseignements utiles en ce qui concerne leur concentration et leur charge dans la phase aqueuse, ainsi que leur répartition et leur partage dans les eaux naturelles.

Vu les pertes soupçonnées de contaminants pendant la concentration du solvant, on envisage maintenant l'utilisation d'autres techniques afin de minimiser cette difficulté d'analyse. La réduction de la quantité de solvant ajouté au système peut aussi servir à atténuer considérablement le problème de la concentration du solvant sans réduire sensiblement l'efficacité de l'extraction. On devrait soumettre ce système d'extraction sur le terrain à d'autres essais sur l'isolement et la concentration de certains autres contaminants. Il est aussi à noter qu'on a procédé à plusieurs modifications du baril extracteur original pour en faciliter l'utilisation.

REMERCIEMENTS

Nous désirons remercier J. Coburn, H. Savile et K. Kuntz, qui nous ont conseillés et aidés pendant la mise au point du système APLE. Nous aimerions aussi remercier H. Tse de la Direction de la qualité des eaux, région de l'Ontario, qui a fourni un travail excellent et dévoué pendant la phase d'évaluation préliminaire de l'APLE. Nous remercions aussi spécialement R. Thompson, J. Carron, T. Eguchi et G. Jamro, qui ont procédé aux analyses ainsi que D. Campbell, qui nous a aidés à réaliser le présent projet. Nous remercions P. Goulden qui nous a communiqué les courbes d'efficacité de l'extraction et les renseignements connexes.

RÉFÉRENCES

DeLappe, B.W., R.W. Risebrough, A.M. Springer, T.T. Schmidt, J.C. Shropshire, E.F. Letterman et J.R. Payne. 1978. The sampling and measurement of hydrocarbons in natural waters. *Hydrocarbons and Halogenated Hydrocarbons in the Aquatic Environment*, p. 29-68.

Environnement Canada. 1979. *Analytical Methods Manual*. Direction générale des eaux intérieures, Direction de la qualité des eaux, Ottawa.

Jamro, G.H. 1984. Communication personnelle, National Water Quality Laboratory, Burlington (Ontario).

Osterroht, C. 1974. Development of a method for the extraction and determination of non-polar dissolved organic substances in sea water. J. Chromatogr. 101: 289-298.

Thomas, R.L. et R.K. McMillan. 1978. Large volume water sampling for revovery of suspended solids in Great Lakes tributaries. Abstr. Int. Sedimentology Congr., p. 670.

Thompson, R.D. 1984. Communication personnelle (ancien chef, Laboratoire d'analyse de chimie organique, Direction de la qualité des eaux, région de l'Ontario). Zenon Analytical Services, Burlington (Ontario).

Wu, C. 1975. Investigation of Liquid-Liquid Extraction Parameters and Development of a Continuous Liquid-Liquid Extraction Apparatus. Thèse de doctorat, Drexel University, Philadelphie.

Wu, C. et I.H. Suffet. 1975. Continuous liquid-liquid extraction of organic pesticides from aqueous solutions. Water Pollution Assessment. Automatic Sampling and Measurement, ASTM STP 582, American Society for Testing and Materials, p. 90-107.

Wu, C. et I.H. Suffet. 1977. Extraction Apparatus and its application for the analysis of organophosphate pesticides in water. Anal. Chem. 49(2): 231-232.

Annexe

Annexe

Tableau A-1. Récupération, à l'aide du système APLE, de 18 contaminants organochlorés dans des solutions dopées par 10 ng de chacun des composés; cela correspond à une concentration dans le milieu de 0.05 ppt

Paramètre	Échantillon							Moyenne	Récupération moyenne (%)	Coefficient de variation
	1	2	3	4	5	6*	6r			
HCB	6.6	8.2	6.6	7.4	4.4	2.9	–	6.6	66	21
α-BHC	8.2	9.4	7.8	5.7	7.1	4.9	6.1	7.4	74	18
γ-BHC	9.9	9.4	8.4	7.1	8.0	6.5	10.0	8.8	88	13
Heptachlore	10.4	8.7	7.6	7.3	11.2	2.3	13.0	9.7	97	23
Aldrine	12.8	8.6	12.2	10.3	4.6	1.2	26.9	12.6	126	60
Heptachlore-époxyde	8.1	10.2	7.2	6.3	8.5	6.0	12.1	8.7	87	24
γ-Chlordane	7.8	8.8	9.5	8.9	9.6	9.3	9.6	9.0	90	8
α-Chlordane	8.5	9.6	10.2	9.7	10.3	8.8	7.9	9.4	94	11
α-Endosulfan	8.5	5.9	5.6	4.4	9.9	6.2	9.9	7.4	74	32
p,p′-DDE	12.3	9.9	10.2	9.9	12.3	4.3	12.4	11.5	112	11
Dieldrine	12.3	9.0	10.2	10.2	9.3	9.5	10.1	10.2	102	11
Endrine	9.7	7.8	8.2	6.9	9.9	6.5	8.3	8.5	85	14
o,p′-DDT	8.1	8.4	7.4	7.5	12.2	7.7	–	8.7	87	23
p,p′-TDE	9.8	9.1	9.3	8.1	14.6	7.9	10.6	10.3	103	22
p,p′-DDT	11.1	10.8	11.8	10.7	11.6	10.0	–	11.2	112	4
β-Endosulfan	10.8	8.2	8.6	6.4	9.3	5.7	8.0	8.6	86	17
Mirex	4.8	6.2	5.4	5.9	5.7	3.5	11.0	6.5	65	35
p,p′-Méthoxychlore	16.5	12.6	15.2	11.3	10.5	12.1	–	12.8	128	17

Notes : Les échantillons 1 à 6 ont été extraits pendant les essais de mars 1982; l'échantillon 6r, pendant celui d'avril 1983. L'échantillon 6* a été éliminé des analyses statistiques.

Les données sont exprimées en nanogrammes.

Tableau A-2. Récupération, à l'aide du système APLE, de 18 contaminants organochlorés dans des solutions dopées par 50 ng de chacun des composés; cela correspond à une concentration dans le milieu de 0.25 ppt

Paramètre	Échantillon												Moyenne	Récupération moyenne (%)	Coefficient de variation
	7	8	9	10*	11*	12*	7r	8r	9r	10r	11r	12r			
HCB	55	38	27	54A	14	53A	–	–	–	–	–	–	40	80	35
α-BHC	42	42	20	26	14	36	47	60	51	41	42	32	42	84	27
γ-BHC	53	53	29	35	19	43	46	78	49	37	38	29	46	92	33
Heptachlore	58	53	53	52A	30	60A	49	77	76	53	65	69	63	125	17
Aldrine	11	57	152	62A	32	60A	51	96	91	62	71	78	74	149	52
Heptachlore-époxyde	55	53	38	36	23	41	52	59	56	40	41	32	47	95	20
γ-Chlordane	54	55	40	37A	23	43A	47	61	51	40	43	33	47	94	19
α-Chlordane	51	37	26	25	22	30	44	94	53	38	41	27	46	91	44
α-Endosulfan	40	23	14	15	15	18	51	72	52	37	38	24	39	78	45
p,p′-DDE	54	49	48	50	25	48	38	72	77	55	59	61	57	114	21
Dieldrine	60	60	42	59	24	46	52	51	52	41	73	33	52	103	23
Endrine	44	46	30	27	34	34	56	54	54	38	44	31	44	88	22
o,p′-DDT	36	42	28	28	13	35	–	–	–	–	–	–	35	71	20
p,p′-TDE	59	65	46	39	22	48	48	66	51	32	42	31	49	98	26
p,p′-DDT	55	59	41	38	24	44	–	–	–	–	–	–	52	103	18
β-Endosulfan	36	33	21	22	28	25	59	67	47	36	48	27	42	83	36
Mirex	67	53	57	59A	31	57A	35	37	73	56	58	63	55	111	23
p,p′-Méthoxychlore	68	63	55	38	25	49	–	–	–	–	–	–	62	124	11

Notes : Les échantillons 7 à 12 ont été extraits pendant les essais de mars 1982; cependant, les échantillons 10*, 11* et 12* ont été éliminés des analyses statistiques; les composés présents dans la fraction A de ces échantillons sont identifiés par «A». Les échantillons 7r à 12r ont été extraits pendant les essais d'avril 1983.

Les données sont exprimées en nanogrammes.

Tableau A-3. Récupération, à l'aide du système APLE, de 18 contaminants organochlorés dans des solutions dopées par 200 ng de chacun des composés; cela correspond à une concentration dans le milieu de 1.0 ppt

Paramètre	Échantillon									Moyenne	Récupération moyenne (%)	Coefficient de variation
	13	14*	15	16*	17*	18	14r	16r	17r			
HCB	109	164A	175	149A	153A	100	–	–	–	128	64	32
α-BHC	91	128	173	85	74	141	159	165	164	149	74	20
γ-BHC	130	160	214	122	85	185	164	160	159	169	84	17
Heptachlore	192	212A	183	192A	170A	71	243	234	100	171	85	41
Aldrine	181	190A	179	171A	76A	144	267	252	107	188	94	33
Heptachlore-époxyde	142	154	195	104	100	136	186	178	200	173	86	16
γ-Chlordane	145	157A	195	106A	102A	150	190	176	187	174	87	12
α-Chlordane	99	106	123	71	55	96	175	173	174	140	70	27
α-Endosulfan	110	120	142	81	94	184	184	179	212	169	84	21
p,p′-DDE	182	161	145	163	141	97	231	211	98	161	81	35
Dieldrine	160	172	216	124	113	215	198	176	204	195	98	11
Endrine	134	125	151	93	96	177	204	184	212	177	89	17
o,p′-DDT	91	100	121	70	64	140	–	–	–	118	59	21
p,p′-TDE	144	157	166	120	94	195	200	192	232	188	94	16
p,p′-DDT	112	117	128	133	98	174	–	–	–	138	69	23
β-Endosulfan	128	133	163	95	114	163	199	191	250	182	91	23
Mirex	217	193A	197	197A	191A	145	225	200	100	181	90	27
p,p′-Méthoxychlore	172	169	216	133	107	189	–	–	–	192	96	12

Notes : Les échantillons 13 à 18 ont été extraits pendant les essais de mars 1982; cependant, les échantillons 14*, 16* et 17* ont été éliminés des analyses statistiques; les composés présents dans la fraction A de ces derniers échantillons sont identifiés par «A». Les échantillons 14r, 16r et 17r ont été extraits pendant les essais d'avril 1983.

Les données sont exprimées en nanogrammes.